

Ultra-high mol. wt. polyolefin porous, permeable film mfr. - by extruding mixt. of ultra high mol. wt. polyolefin and plasticiser, biaxially stretching and treating with solvent
Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM IND LTD

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 62132943 | A | 19870616 | JP 85274231 | A | 19851205 | 198729 | B |
| JP 94021177 | B2 | 19940323 | JP 85274231 | A | 19851205 | 199415 | |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 85274231 A (19851205)

Patent Details

| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|----------|------|-------------|-----------------------------|
| JP 62132943 | A | | 6 | | |
| JP 94021177 | B2 | | | C08J-009/26 | Based on patent JP 62132943 |

Abstract:

JP 62132943 A

Mixt. of (A) (5-60 wt.%) and (B) (40-95 wt.%) is extruded into a moulded product (C), which is biaxially stretched to satisfy the condition (E), and the film obtd. is treated with a solvent (D) (which dissolves cpd. (B)) to extract component (B). (A) is ultra-high mol. wt. polyolefin with intrinsic viscosity (eta) above 5.0 dl/g. (B) is hydrocarbon plasticiser with higher b.pt. than that of (A). (C) is moulded prod. in a form of film, sheet, or hollow tube, and (E) is stretching conditions are:- longitudinal stretch ratio, = lambda 1; transversal stretch ratio = lambda 2. Lambda 1 = above 1.5; lambda 2 = above 1.5; lambda 1 x lambda 2 = below 9.

Specifically stretching temp. is between Tm and (Tm - 10), where (B) is paraffin wax, stearyl alcohol, etc.

USE/ADVANTAGE - For various filters as permeable film, micro filter, etc. Removal of 0.01-0.5 micron size particles can be made.

0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7206609

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-132943

⑤ Int.CI.*

C 08 J
9/26
9/00
9/26

識別記号

102
CES
CES

厅内整理番号

8517-4F
A-8517-4F
8517-4F

⑩ 公開 昭和62年(1987)6月16日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

④ 発明の名称 超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの製造方法

⑪ 特願 昭60-274231

⑫ 出願 昭60(1985)12月5日

⑬ 発明者 青柳 祥城 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑭ 発明者 林 紀夫 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑮ 発明者 野田 宣夫 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑯ 出願人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑰ 代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明細書

1 発明の名称

超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの製造方法

2 特許の請求範囲

(1) 極限粘度 [η] が 5.0 dL/g 以上の超高分子量ポリオレフィン (W) 5 ~ 60 重量% との融点以上の沸点を有する炭化水素系可塑剤 (W) 40 ~ 95 重量% からなる混合物をダイスを通じてフィルム、シート、又は中空状の成形物 (W) に押出し、該 (W) の延伸倍率を λ_1 、横方向の延伸倍率を λ_2 としたとき $\lambda_1 > 1.5$ 、 $\lambda_2 > 1.5$ 及び $\lambda_1 \times \lambda_2 > 3.0$ を満足する様に上記成形物 (W) を (W) の融点以下で \pm 軸延伸して得たフィルムを (W) の可塑剤 (W) で (W) の可塑剤 (W) を抽出除去する事を特徴とする、超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの製造方法。

(2) 延伸温度が超高分子量ポリオレフィン (W) の

融点 (T_m) と $T_m - 10^\circ\text{C}$ の間である特許請求範囲 (1) 記載の透過性フィルムの製造方法。

(3) 極限粘度 [η] が 5.0 dL/g 以上の超高分子量ポリオレフィン (W) 5 ~ 60 重量% との融点以上の沸点を有する炭化水素系可塑剤 (W) 40 ~ 95 重量% からなる混合物をダイスを通じてフィルム、シート又は中空状の成形物 (W) に押出し、該 (W) の可塑剤 (W) を (W) の可塑剤 (W) で抽出除去した後延伸倍率 λ_1 、横倍率を λ_2 としたとき、 $\lambda_1 > 1.5$ 、 $\lambda_2 > 1.5$ 及び $\lambda_1 \times \lambda_2 > 3.0$ を満足する様に、上記成形物 (W) を (W) の融点以下で \pm 軸延伸する事を特徴とする超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの製造方法。

(4) 極限粘度 [η] が 5.0 dL/g 以上の超高分子量ポリオレフィン (W) 5 ~ 60 重量% との融点以上の沸点を有する炭化水素系可塑剤 (W) 40 ~ 95 重量% からなる混合物をダイスを通じてフィルム、シート、又は中空状の成形物 (W) に押出し、該成形物 (W) を (W) の融点以下で \pm 軸延伸する事を特徴とする超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの製造方法。

の融点以下の温度で延伸倍率 λ_1 延伸した後、可塑剤四を四成分可溶な溶媒四で抽出除去し、その後更に横方向に λ_2 の融点以下の温度で延伸倍率 λ_2 に延伸する時、 $\lambda_1 > 1.5$ 、 $\lambda_2 > 1.5$ 及び $\lambda_1 \times \lambda_2 < 2.0$ を満足する様に成形物四を λ_2 倍延伸する事を特徴とする。超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの製造方法。

発明

3. 総説の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムに関するもので、特にそのうち透過性の高いフィルムの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリオレフィンの多孔化フィルムの製造方法の代表的なものとして、特開昭55-60537ではポリオレフィンとパラフィンワックスの混合物を押出し、シート又はフィルムを得、パラフィンワックスを抽出して多孔化フィルムを得る

種透過性フィルム、ミクロフィルター etc. 各種フィルターへの応用が期待されるが、この場合特に高透過量であることが必須条件となり、これを N_2 ガスの透過率 P_{N_2} で示すと少くとも

$$2 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{ml} \cdot \text{cm}}{\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}} \right) \text{以上は必要である。}$$

又更にフィルムの厚さが薄い具体的には、100μ以下である必要がある。本発明に用いる超高分子量ポリオレフィンと可塑剤の混合物の溶融体は流動の安定性 etc. の問題から工業的に高速成形する場合は得られるフィルム、シート、中空状の成形物の厚さは数100μが限界であり、この成形物を延伸して薄肉化する必要がある。

更にこの延伸によりフィルム強度も大きくなる利点がある。

次に、本発明の具体的な方法について説明する。

基材として使用する超高分子量ポリオレフィンとしては、135℃でデカリン中の極限粘度[η]が5.0dL/g以上のポリエチレン、ポリプロ

方法が示されているが、通常のポリオレフィンを使用しているため、成形性の点から加える事の出来るパラフィンワックスの量が限定されているため、その結果として、高透過量のものは得られずしかも強度が弱いという欠点を有している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上述した様な方法の持つ問題を解決するものであり、特に高透過量を有し、強度の強いポリオレフィン多孔化透過性フィルムを工業的な生産速度、経済性をもつて提供する方法に関するものである。又本発明の主旨は、超高分子量ポリオレフィンと特定の炭化水素系可塑剤を混合したもの押出機を用い、フィルム、シート中空状の成形物を得た後、可塑剤の抽出時期と延伸条件とを適切に組合せて、 λ_2 倍延伸を実施し、上記した様な超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムを提供する事である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明で述べる多孔化透過性フィルムは、各

ビレンが適している。これ以下では分子量が低すぎて、可塑剤四と混合された溶融物の粘度が低くすぎて押出板でのシート、フィルム中空体の成形が困難となる。

次に炭化水素系の可塑剤四としては常温で液体であると特に可塑剤の比率を多くした場合超高分子量ポリオレフィンと単に機械ブレンドして押出板に供給しても板状のためスクリューの供給部において、ナベリが発生し押し出し成形が困難になる事、更に、後の延伸工程等において可塑剤の表面へのブリードが発生して組成が均一にならない等の欠点があり、工業的な生産には適せず、常温固体であるパラフィンワックス、あるいはステアリルアルコール、セリルアルコール etc. の高級脂肪族アルコールが適している。特にステアリルアルコール、セリルアルコール etc. の常温固体である高級脂肪族アルコールは細かい粒子を得る事が出来、粉末の超高分子量ポリオレフィンとの機械的ドライブレンドが非常に均一になり易く、このまま押出機の供給

部に供給すれば安定した押出し成形が可能であり、工業生産に非常に適している。更に脂肪族アルコールは水溶基を有しているため、パラフィンワックスに比較し、若干ポリオレフインとの相容性が悪く、冷却固化時に相分離を起しやすく、この相分離のし易さをコントロールする事により、多孔性透過フィルムの孔の径を大きくして透過量を増大させる等の利点を有している。超高分子量ポリオレフイン(A)と可塑剤(B)との混合割合は、(A)5~60重量%、(B)40~95%が適当である。(A)成分がこれより多すぎると、第1に押出機による混合物の溶融体の押出し成形が出来なくなること、第2にB成分を抽出しても、空孔率が上がらず目的とする高透過量を有するフィルムを得る事が出来ない。

又、これより成分(A)が少なすぎると、混合物の溶融粘度が低すぎ、フィルム、シート中空体の成形が困難となる。シート、フィルム及び中空状の成形体例は(A)と(B)の混合をヘンシユルミキサー、マーブレンダー etcで実施後、この混合

も、超高分子量ポリオレフインになるべく応力をかけない条件を選ぶ必要がある。

可塑剤(B)の抽出除去は(B)成分可溶な溶媒の中で実施する事が出来るが、たとえばパラフィンワックスの場合は、ヘキサン etcでステアリルアルコール etcの高級脂肪族アルコールの場合は、メタノール、エタノール、ブタノール etcで簡単に実施する事が出来る。この抽出除去は2軸延伸の前、又は後、更には、第1段目で縱方向へ延伸した後抽出除去し、更に第2段目で横方向へ延伸する方法がある。

以降それを抽出前延伸、抽出後延伸、中間抽出延伸と呼ぶ。抽出前延伸は他の2つに対して延伸倍率、温度の影響を受け易く、条件の選定に留意する要がある。縱延伸倍率を λ_1 、横延伸倍率を λ_2 とすると、 $\lambda_1 > 1.5$ 、 $\lambda_2 > 1.5$ 及び $\lambda_1 \times \lambda_2 < 10$ という条件を満足する必要がある。 $\lambda_1 \times \lambda_2$ が1を超えると、透過量が大きく低下するためである。更に λ_1 、 λ_2 を1.5倍以上とするのは、前述した成形体例をアダイ、円筒ダイに

物を押出機に供給し、アダイ又は円筒ダイにより成形する事により得る。この機にして得た成形体例に対し、2軸延伸と可塑剤(B)の抽出除去の工程を組み合わせて多孔化透過性フィルムを得るわけであるが、目的とする高透過のフィルムを得るためにには、次に示す条件を適切に組合わせる必要がある。

- ① どの段階で可塑剤(B)を抽出除去するか
- ② 延伸方法～1軸延伸、2軸延伸(同次、逐次)
- ③ 延伸速度
- ④ 延伸温度
- ⑤ 延伸倍率

このうち③の延伸速度は小さいほど高透過量を示すが、工業生産を前提とする以上、小さくすることは不適当である。

以下目的とする高透過量フィルムを得る為の条件の組み合せを示す。

概して述べると、1軸延伸などの条件でも非常に透過量が低下する事、更にフィルムが堅け易くなり不適当である。又、2軸延伸において

て得る時、高速で成形しようとダイ内で溶融体にせん断力がかかり超高分子量ポリオレフイン分子が配向する為、1.5倍以上の延伸を両方向に与える事が、フィルム強度透過量を大きくする観点から必要であるからである。

延伸温度は、超高分子量ポリオレフインの融点 T_m 以下 $T_m - 10$ ℃以上の温度が適当である。 T_m 以上では工業的に安定した延伸を実現する事は困難であり、 $T_m - 10$ ℃未満では、透過量は急激に低下する。更に逐次延伸比同次延伸に比較し、延伸による透過量の低下が低くより好ましい。又、工業的にも適した方法である。

次に抽出後延伸、中間抽出延伸法では、上記の抽出前延伸よりも条件の選定はゆるやかになる。すなわち延伸倍率は $\lambda_1 > 1.5$ 、 $\lambda_2 > 1.5$ 、 $\lambda_1 \times \lambda_2 < 10$ を満すこと、延伸温度は超高分子量ポリオレフインの融点 T_m 以下である事である。

以上上述した本発明の方法により、高透過性であり、しかも強度的にも優れた超高分子量ポ

リオレフイン多孔化透過性フィルムを得る事が出来る様になつた。このフィルムは透過性フィルムへの適用、又 $0.01 \sim 0.5\mu$ 程度の微粒子の除去性も良好なことから各種ミクロフィルターへの適用が出来る。

[实施例]

次に本発明を実施例をあげて更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例によつて限定されるものではない。本発明の明細書および実施例に示される諸物性は、次の方法に従つて測定した。

○ N_2 ガス透過係数 ($\frac{m \cdot cm}{sec \cdot cm^2 \cdot cmHg}$)

アミコン社製 DP 搅拌セル / 2 型セルを用
い、差圧 1 kg/cm²、温度 25 °C にて測定
を行なった。

・空孔率(%) : (空孔容積 / 多孔化フィルム
容積) × 100

実施例 1～2 比較例 1～4

極限粘度 (η) = 1.3.5 融点 135°C の超高分子量ポリエチレンパウダー 20 重量% とステア

1

| 延伸速度 (°C) | 延伸方法 | | 延伸倍率 | | 厚さ (μ) | 空孔率 (%) | $\frac{PN_2}{\text{kg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}}$ |
|--------------|---------------|---------------|------------------------------|---------------|-----------|------------|--|
| | 綫 λ_1 | 横 λ_2 | $\lambda_1 \times \lambda_2$ | 傾 λ_3 | | | |
| 実地例-1 | 130 | 逐次2軸 | 2.5 | 3 | 7.5 | 3.6 | 2.4 × 10 ⁻⁴ |
| | 2 | 0 | 2 | 2 | * | 8.1 | 4.3 × 10 ⁻⁴ |
| 比較例-1 | 130 | /軸 | * | 1 | * | 5.3 | 2.0 × 10 ⁻⁴ |
| | 2120 | 逐次2軸 | 2.5 | 3 | 7.5 | 2.7 | 5.0 |
| 3130 | 0 | * | * | * | 1.6 | 1.3 | 7.8 × 10 ⁻⁴ |
| | 120 | 同時2軸 | * | * | 1.6 | 1.2 | 4.6 |

リルアルコール微粒子 80重量%をドライブレンド後、供給部を水冷ジャケットで冷却した
40cm押出機に供給この先端に更に30cm押出機を付設し、上記ブレンド物を、均一な溶融体
にし、巾20cmのエーダイより押し出し0.5mmの
シートを得た。

このシートを2軸延伸機を用いて各種条件で延伸した後ステアリルアルコールを5%でエタノールで抽出除去する事により各種の多孔化透過性フィルムを得た。この結果を表-1に示す。

實施例 3~7 比較例 5~7

実施例-1と同様にして得た0.5μのシートからステアリルアルコールを、50℃エタノールで抽出除去した後2軸延伸機で種々の延伸条件で延伸して種々の多孔性透過フィルムを得た。この結果を表-2に示す。

表 - 1

| 延伸方法 延伸温度 (°C) | 延伸倍率 横 λ_2 縦 λ_1 | 延伸倍率 横 λ_2 縦 λ_1 | | 延伸倍率 横 λ_2 縦 λ_1 |
|----------------------|--|--|---------|--|--|--|--|--|--|
| | | 実施例-3 | 比較例-3 | | | | | | |
| 実施例-3 | 3.5 4.7 | 3.5 4.7 | 3.5 4.7 | 3.5 4.7 | 3.5 4.7 | 3.5 4.7 | 3.5 4.7 | 3.5 4.7 | 3.5 4.7 |

実施例-3

実施例-1と同様にして得た0.5mmのシートを130°Cで縱方向に4倍延伸した後50°Cエタノールでステアリルアルコールを抽出除去し更に横方向に120°Cで4倍延伸した。得られた多孔化透過性フィルムの厚さは1.9mmで空孔率は $\Delta\% = \frac{P_{N_2}}{P_{N_2}^0} = 4.0 \times 10^{-4}$ の値を示した。

実施例-4～11

超高分子量ポリオレフィン(W)、可塑剤(田)の種類(4)、(田)の混合比を種々かえて、実施例3と同様に抽出後逐次延伸を実施して多孔化透過性フィルムを得たその結果を表-1に示す。

実施例-12

実施例-3で得られた透過性フィルムについて粒子径0.038μのステレンラテックスを水に分散させて、その除去率を測定したところ99%以上の値を示した。

表 - 2

| | 超高分子量 ポリオレフ イン (W) | 可塑剤 (田) | (W)/(田) 重量比 | 延伸 温度 (°C) | 延伸倍率 | | | 厚さ (μ) | 空孔 率 (%) | P_{N_2} ($\frac{ml \cdot cm}{sec \cdot cm^2 \cdot cmHg}$) |
|-------|-----------------------------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------|-----------|----------------|--|
| | | | | | 縦 λ_1 | 横 λ_2 | $\lambda_1 \times \lambda_2$ | | | |
| 実施例-9 | ポリエチレン [η] = 9.2 | ステアリル アルコール | 35/65 | 120 | 3 | * | 12 | 39 | 63 | 5.2×10^{-4} |
| -10 | * ポリエチレン [η] = 13.5 | ペラフィン ワックス | 25/75 | 120 | 4 | 4 | 16 | 21 | 62 | 2.5×10^{-4} |
| -11 | ポリプロピレン [η] = 9.3 | ステアリル アルコール | 20/80 | 145 | 3 | * | 12 | 23 | 67 | 3.8×10^{-4} |

* ペラフィンワックスの抽出除去はローヘキサンで実施した。

手 続 極 正 書

昭和60年12月27日

特許庁長官殿



1 事件の表示 昭和60年12月5日に提出の特許願

2 発明の名称 60-24231
超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの
製造方法

3 補正をする者

出願人 (596) 三菱化成工業株式会社

4 代理人 〒100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成工業株式会社内

電 (283) 6976

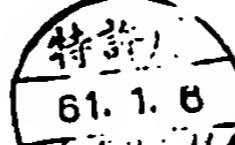
(606) 井理士 長谷川



(ほかノ名)

5 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄

6 補正の内容 別紙の通り



～9.5重量%からなる混合物をダイスを通じてフィルム、シート又は中空状の成形物(C)に押出し、該(C)より可塑剤(B)を(B)成分可溶な溶媒(D)で抽出除去した後縦倍率 λ_1 、横倍率 λ_2 としたとき、 $\lambda_1 > 1.5$ 、 $\lambda_2 > 1.5$ 及び $\lambda_1 \times \lambda_2 < 2.0$ を満足する様に、上記成形物(C)を(A)の融点以下で2軸延伸する事を特徴とする超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの製造方法。

(4) 極限粘度[η]が5.0 dl/g以上の超高分子量ポリオレフィン(A)5～60重量%と(A)の融点以上の沸点を有する炭化水素系可塑剤(B)40～9.5重量%からなる混合物をダイスを通じてフィルム、シート、又は中空状の成形物(C)に押出し、該成形物(C)をまず縦方向に(A)の融点以下の温度で延伸倍率 λ_1 で延伸した後、可塑剤(B)を(B)成分可溶な溶媒(D)で抽出除去し、その後更に横方向に(A)の融点以下の温度で延伸倍率 λ_2 に延伸する時、 $\lambda_1 > 1.5$ 、 $\lambda_2 > 1.5$ 及び $\lambda_1 \times \lambda_2 < 2.0$ を満足する様に成形物(C)を

特許請求の範囲

- (1) 極限粘度[η]が5.0 dl/g以上の超高分子量ポリオレフィン(A)5～60重量%と(A)の融点以上の沸点を有する炭化水素系可塑剤(B)40～9.5重量%からなる混合物をダイスを通じてフィルム、シート、又は中空状の成形物(C)に押出し、縦方向の延伸倍率を λ_1 、横方向の延伸倍率を λ_2 としたとき $\lambda_1 > 1.5$ 、 $\lambda_2 > 1.5$ 及び $\lambda_1 \times \lambda_2 < 2.0$ を満足する様に上記成形物(C)を(A)の融点以下で2軸延伸して得たフィルムを(B)成分の可溶な溶媒(D)で(B)成分を抽出除去する事を特徴とする、超高分子量ポリオレフィン多孔透過性フィルムの製造方法。
- (2) 延伸温度が超高分子量ポリオレフィン(A)の融点(Tm)とTm-10℃の間である特許請求の範囲第(1)項記載の透過性フィルムの製造方法。
- (3) 極限粘度[η]が5.0 dl/g以上の超高分子量ポリオレフィン(A)5～60重量%と(A)の融点以上の沸点を有する炭化水素系可塑剤(B)40～9.5

2軸延伸する事を特徴とする、超高分子量ポリオレフィン多孔化透過性フィルムの製造方法。